ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

DU BISMUTH
ET
DE SES COMPOSÉS OXYGÉNÉS

THÈSE

PRÉSENTÉE & SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Le *Août* 1869

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR

LOUIS FABRIÈS
Né à Castres (Tarn)
INTERNE DES HOPITAUX ET HOSPICES CIVILS DE PARIS
ESSAYEUR
MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ D'ÉMULATION POUR LES SCIENCES PHARMACEUTIQUES
ANCIEN ÉLÈVE DU LABORATOIRE DE CHIMIE DU MUSÉUM

PARIS
TYPOGRAPHIE DE CH. MARÉCHAL
16, PASSAGE DES PETITES-ÉCURIES
(Rue d'Enghien, 20)

1869

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

DU BISMUTH
ET
DE SES COMPOSÉS OXYGÉNÉS

THÈSE

PRÉSENTÉE & SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Le *Août* 1869

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR

LOUIS FABRIÈS
Né à Castres (Tarn)
INTERNE DES HOPITAUX ET HOSPICES CIVILS DE PARIS
ESSAYEUR
MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ D'ÉMULATION POUR LES SCIENCES PHARMACEUTIQUES
ANCIEN ÉLÈVE DU LABORATOIRE DE CHIMIE DU MUSÉUM

PARIS
TYPOGRAPHIE DE CH. MARÉCHAL
16, PASSAGE DES PETITES-ÉCURIES
(Rue d'Enghien, 20)
—
1869

NOTA. — *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les Candidats.*

A MON PÈRE

A MA MÈRE

A MON FRÈRE

A MES AMIS

A M. A. CHATIN

PROFESSEUR DE BOTANIQUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

PHARMACIEN EN CHEF DE L'HOTEL-DIEU

A M. FREMY

MEMBRE DE L'INSTITUT

PROFESSEUR DE CHIMIE AU MUSÉUM ET A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

A M. MOISSENET

MÉDECIN DES HOPITAUX

RESPECTUEUX HOMMAGE DE LEUR ÉLÈVE

PRÉPARATIONS

TOENIFUGES

1° Extrait éthéré de fougère mâle.

2° Extrait alcoolique d'écorce de racine de grenadier.

3° Poudre de cousso.

4° Santonine.

5° Tablettes de santonine.

ACIDE PHOSPHORIQUE ET PHOSPHATES

1° Acide phosphorique.

2° Phosphate de soude cristallisé.

3° Phosphate ferroso-ferrique.

4° Pyrophosphate de soude.

5° Pyrophosphate de fer, citro-ammoniacal.

DU BISMUTH



HISTORIQUE

Le bismuth était connu des anciens chimistes qui lui avaient donné le nom d'*Estaim de glace*. Ce nom qu'il à conservé longtemps, lui venait de la propriété qu'il partage avec l'étain, de former avec le mercure un amalgame propre à l'étamage des glaces. Vers le milieu du VXIe siècle, on commença d'étudier les différences qui le séparent, lui et ses minerais, des autres métaux. Il reçut successivement plusieurs noms, suivant les opinions diverses, et souvent erronées des auteurs de ce siècle : *Etain gris, plomb, et saturne gris, antimoine blanc, marcassite blanche, argentine, jovial*, etc., etc. Sa volatilité et sa fragilité l'avaient fait ranger parmi les *demi-métaux*. Pour les chimistes de cette époque (1) « *le bismuth est une espèce de marcassite, c'est un minéral sulphureux et terrestre, lequel se trouve ordinairement dedans ou près des mines de l'Estaim.* »

(1) Traité de la Chymie par Christophle Glaser, page 194.

Ainsi, non-seulement ils savaient distinguer le bismuth de l'étain et de l'antimoine, mais encore ils connaissaient le sous-azotate de bismuth, qu'ils désignaient sous le nom de *magistère de bismuth;* quant à la préparation qu'ils en donnent, elle n'a rien à envier à celle d'aujourd'hui. Ils connaissaient, en outre, le protoxyde de bismuth qu'ils appelaient *fleurs de bismuth.*

Pott et Geoffroy le jeune, sont les deux premiers qui, en 1753, ont étudié les propriétés du bismuth, et qui en ont distingué avec soin les caractères spécifiques. Darcet et Rouelle l'ont soumis ensuite à des expériences remarquables. Darcet a étudié tout particulièrement les alliages de ce métal. Plus tard, Baumé et Monnet en ont décrit les principales combinaisons avec plus de détails et d'exactitude.

Avant de terminer ce rapide résumé des travaux successifs qui ont été faits sur le bismuth, il faut noter une singulière circonstance qui se rattache à l'historique de ce métal : au milieu des progrès nombreux faits jusqu'à ce jour dans la chimie pour le plus grand nombre des métaux, l'étude du bismuth et de ses composés se trouve aujourd'hui même peu avancée par suite d'une longue indifférence. Cet abandon a sa raison : on peut l'attribuer, en grande partie, à l'ancien préjugé qui le faisait considérer comme ayant les propriétés malfaisantes du plomb, sans en avoir les qualités. De là le mépris général dont il a été si longtemps l'objet. A peine s'en servait-on alors pour quelques usages externes, comme, par exemple, pour la fabrication de quelques alliages, et la préparation du magistère de bismuth, employé comme agent

de toilette, et connu sous le nom de *blanc de fard*. Depuis quelques années, ses applications médicales, sous la forme d'azotate basique de bismuth, ont appelé l'attention sur ce métal.

MINÉRALOGIE

Le bismuth est assez peu répandu dans la nature; on le trouve le plus souvent à l'état natif; ce minerai fournit à lui seul presque tout le bismuth employé. Les autres minéraux de bismuth sont : le bismuth sulfuré, le bismuth sulfuré plombo-cuprifère, le bismuth sulfuré plombo-argentifère, le bismuth oxydé, le bismuth carbonaté, telluré et sélénié.

Le *bismuth natif* est d'un blanc d'étain, avec une nuance rougeâtre et possède l'éclat métallique. On le trouve ordinairement en masses lamellaires. Il possède des clivages parallèles aux faces de l'octaèdre régulier; il est aigre et cassant; sa cassure est lamelleuse. Exposé à l'action du chalumeau, il se transforme en oxyde jaune.

Le bismuth natif est souvent mélangé de matières étrangères; quelquefois il est argentifère; presque toujours il contient de l'arsenic, dont la proportion peut s'élever jusqu'à 30 pour 100.

Le bismuth natif accompagne ordinairement d'autres substances métalliques, telles que le cobalt arsenical, l'argent natif, le plomb sulfuré, l'étain. La principale mine de ce métal est à Schneeberg, en Saxe.

Le *bismuth sulfuré*, ou *bismuthine*, possède un éclat métallique en général très brillant; il est d'un gris de plomb ou gris d'acier; il est le plus ordinairement en cristaux aciculaires imparfaits, engagés dans le quartz, ou dans les substances métalliques qu'il accompagne. Il est soluble, sans effervescence dans l'acide nitrique, à froid, et fond à la flamme d'une bougie. Ces deux caractères le distinguent du bismuth natif, du plomb sulfuré, de l'antimoine sulfuré, avec lesquels il offre une grande analogie.

Le bismuth oxydé, dont l'aspect est terreux, est d'un jaune verdâtre, fusible, facilement réductible par le charbon, attaquable par l'acide nitrique sans dégagement de gaz nitreux. Il paraît être un produit d'altération des autres minerais de bismuth.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Le bismuth pur est d'un blanc gris, un peu rougeâtre, il est cassant, et se réduit facilement en poudre sous le marteau. Sa cassure présente un aspect feuilleté. C'est le métal qui cristallise le plus facilement, et le premier que les anciens chimistes aient obtenu dans cet état. Ses cristaux sont des rhomboèdres à angle de 87°, et sont disposés en trémies pyramidales semblables à celles du sel marin; ils présentent des couleurs irisées très belles produites par des pellicules minces d'oxyde qui se forment à la surface du métal au moment où il arrive chaud au contact de l'air.

Ces pellicules donnent lieu aux jeux de couleurs des lames minces, ou des bulles de savon.

Pour faire cristalliser le bismuth, on le fond à une douce chaleur, on laisse refroidir, et lorsqu'il s'est formé à la surface une légère croûte de métal, on la perce, et on fait écouler la partie intérieure qui est encore liquide. Les parois du vase se trouvent tapissés de beaux cristaux de bismuth. La présence de l'arsenic altère la régularité de la cristallisation.

Il fond à 264°; comme l'eau, le bismuth se dilate en se solidifiant; voilà pourquoi, dans un bain de bismuth on voit surnager les parties solidifiées. Si on le chauffe longtemps et fortement dans un vase clos, il se vaporise et se condense en paillettes brillantes à la partie supérieure du vase.

La densité du bismuth est égale à 9.82; sa dilatation linéaire est égale, d'après Smeaton, à 0,00001391 7.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Le poids atomique du bismuth par rapport à l'oxygène est de 1330,38, et par rapport à l'ydrogène 106,43.

Action de l'air et de la chaleur. — Au contact de l'air sec et froid, le bismuth n'éprouve aucune altération; il s'oxyde au contraire promptement si l'air est humide, mais d'une manière superficielle. Sous les influences réunies de l'air et de la chaleur, il s'oxyde avec une très grande rapidité, et dans certains cas

même, il y a production de lumière. Si on fait rougir du bismuth fondu dans un creuset découvert, il s'enflamme avec une légère explosion, en présentant une lumière bleuâtre, et il s'élève en même temps une fumée de protoxyde. A une température peu élevée, il se recouvre d'une poussière grise, noirâtre, de sous-oxyde. A 100°, il s'oxyde complètement. La propriété qu'il possède de s'oxyder entièrement à une température peu élevée, et de donner un oxyde qui en fondant pénètre facilement les coupelles, l'a fait proposer par quelques auteurs pour remplacer le plomb dans la coupellation. On lui a préféré ce dernier métal, parce que pendant la fusion, il scintille et forme, à la fin de l'opération, une sorte de végétation qui peut amener la perte d'une certaine quantité de métaux précieux.

Action de l'eau. — Au rouge blanc, le bismuth décompose l'eau avec dégagement d'hydrogène, mais avec une extrême lenteur.

Action des métalloïdes. — Il a une très grande affinité pour le chlore et le brôme, avec lesquels il se combine directement. Son affinité pour l'iode est un peu plus faible.

Il s'unit facilement au sélénium, la combinaison qui en résulte est liquide à la chaleur rouge, et d'un aspect miroitant; après le refroidissement, elle constitue une masse brillante d'un blanc d'argent et à cassure cristalline.

D'après Ruhlemer, il se combine avec l'hydrogène quand on se sert du bismuth comme conducteur négatif, dans la décomposition de l'eau par la pile. La surface du métal se ternit, et il se forme un hydrure de bismuth en dendrites noires.

Il a très-peu d'affinité pour le phosphore; il ne se combine pas directement à lui; mais si l'on fait arriver un courant d'hydrogène phosphoré gazeux dans une solution d'azotate de bismuth, il se précipite du phosphorure de bismuth sous forme d'une poudre noire.

Son affinité pour l'arsenic est aussi faible que pour le phosphore.

Il s'allie en toutes proportions avec l'antimoine et le tellure, avec lequel il est susceptible de former des combinaisons définies.

Il se combine avec facilité au soufre.

Action des acides et de certains sels. — L'acide azotique et l'eau régale l'attaquent avec une grande énergie, en dégageant d'aboudantes vapeurs rutilantes.

Aussi le dissolvant ordinaire du bismuth est-il l'acide azotique.

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique l'attaquent très-peu à froid. L'acide sulfurique concentré et bouillant le dissout en dégageant de l'acide sulfureux, et en laissant un résidu blanc de sulfate de bismuth.

Si on le chauffe avec un mélange de chlorate et d'azotate de de potasse, il s'oxyde; il y a en même temps une violente détonation.

Lorsqu'on chauffe graduellement un mélange de sous-nitrate de bismuth et de cyanure de potassium, on voit le mélange prendre une légère teinte vineuse, puis, à mesure que l'on élève la tem-

pérature, la masse jaunit, et devient bientôt d'une belle couleur jaune. A ce moment, la masse qui était sèche tout d'abord se ramollit, acquiert une couleur jaune rougeâtre, fait explosion en dégageant une vive lumière, et devient verdâtre. Après le refroidissement, on trouve un beau culot de bismuth métallique parfaitement pur.

La matière jaune qui se forme dans la première phase de l'opération peut se conserver sans altération.

Préparation. — Presque tout le bismuth employé est préparé avec le bismuth natif. Le procédé suivi pour son extraction est très-simple. Il consiste à chauffer le minerai dans des tuyaux de tôle, ou de fonte, placés sur un fourneau à plan incliné.

Le métal fond et se sépare de la gangue. On le reçoit à l'extérieur dans des capsules en terre légèrement chauffées, d'où il est transporté dans des moules.

Le métal ainsi obtenu contient des sulfures, des arséniures, et des métaux étrangers. On le débarrasse de la plus grande partie de ses impuretés en le fondant avec un dixième de son poids de nitre.

En répétant cette opération une seconde fois, on peut enlever complétement l'arsenic et le soufre.

On peut encore le purifier en le dissolvant dans l'acide azotique, précipitant par la potasse et réduisant par le charbon le précipité obtenu.

Après cette purification, le bismuth contient encore du plomb et

de l'argent. On sépare ces deux métaux de la manière suivante : au bismuth dissout dans l'acide azotique on ajoute de l'acide chlorhydrique qui précipite l'argent et de l'acide sulfurique qui précipite le plomb. On décante et la liqueur évaporée donne de l'azotate de bismuth qui, par la calcination, donne de l'oxyde de bismuth que l'on réduit par le charbon.

ANALOGIES DU BISMUTH AVEC L'ANTIMOINE

Le bismuth doit être classé à côté de l'antimoine. Il présente, en effet, avec ce corps les analogies les plus étroites. Ils ont tous deux une égale affinité pour l'oxygène, et ils forment avec ce gaz deux séries de composés parallèles.

Sous-oxyde d'antimoine.	Sb^3O^2
Protoxyde d'antimoine.	Sb^2O^3
Acide antimonique.	Sb^2O^5
Antimoniate de protoxyde d'antimoine.	Sb^2O^3, Sb^2O^5
Sous-oxyde de bismuth.	BiO
Protoxyde de bismuth.	Bi^2O^3
Acide bismuthique.	Bi^2O^5
Bismuthate de protoxyde de bismuth.	Bi^2O^3, Bi^2O^5

L'acide bismuthique et l'acide antimonique se combinent tous deux très-facilement avec leurs protoxydes respectifs, et forment ainsi un assez grand nombre de combinaisons.

L'acide azotique les oxyde tous deux avec la même énergie.

L'acide sulfurique les attaque de la même manière, c'est-à-dire à chaud, et avec dégagement d'acide sulfureux.

Ils ont le même degré d'affinité pour les corps de la famille du chlore. Pour le chlore et le brome, dans certains cas, l'action est si vive qu'il y a incandescence.

Les deux chlorures $Sb^2 Cl^3$ et $Bi^2 Cl^3$ se décomposent également sous l'influence de l'eau, et il se forme en même temps deux oxychlorures dont la constitution chimique est semblable.

Presque tous les sels de ces deux métaux présentent des compositions semblables, et l'eau exerce sur les sels solubles la même propriété décomposante.

Les iodosels et les bromosels sont isomorphes ainsi qu'un grand nombre d'autres sels plus complexes.

ALLIAGES DU BISMUTH

Le bismuth forme avec un grand nombre de métaux des alliages qui se font en général remarquer par leur grande fusibilité.

Les alliages les plus fusibles sont formés par un mélange de plomb, d'étain et de bismuth. Les proportions suivantes : une partie de plomb, d'étain et deux parties de bismuth, donnent un alliage dont le point de fusion est à 93°75. C'est l'alliage connu sous

le nom d'*alliage fusible, alliage de Darcet*. Huit parties de bismuth, cinq parties de plomb, trois parties d'étain constituent un alliage fusible à 94°.

L'alliage formé de cinq parties de bismuth, deux parties d'étain et trois de plomb est fusible à 91°6. En diminuant la proportion de bismuth, on produit des alliages dont le point de fusion varie entre 100° et 200°.

Ces alliages étaient anciennement employés à la fabrication de plaques fusibles à une température déterminée, et qui servaient de soupape de sûreté pour les machines à vapeur. Mais comme ces plaques étaient exposées à une température voisine de leur point de fusion, il se produisait dans leur intérieur une sorte de liquation, qui changeait le point de fusion de l'alliage, et faisait manquer ainsi le but qu'on s'était proposé.

L'alliage le plus fusible que l'on connaisse se compose de : une partie d'étain, six de plomb et sept de bismuth ; il fond à 82° ; il a la couleur du platine et la dureté du bismuth.

Le bismuth s'amalgame très-facilement ; quand le mercure est en excès, on a un amalgame liquide, susceptible de dissoudre beaucoup de plomb sans se solidifier.

L'amalgame formé d'une partie de bismuth et quatre parties de mercure, possède la propriété singulière d'adhérer fortement aux objets avec lesquels il est en contact.

Le bismuth, de même que l'antimoine peut s'unir aux métaux alcalins.

Il forme avec eux des alliages qui décomposent l'eau, il se

forme, en même temps que de l'hydrogène se dégage, un hydrate d'oxyde alcalin et de l'oxyde de bismuth. On les prépare en calcinant au rouge un mélange de bitartrate de potasse ou de soude et du bismuth réduit en poudre.

Il peut encore s'unir au platine, au palladium, au ruthénium. Les alliages qui en résultent sont durs et cassants.

CHIMIE ANALYTIQUE DU BISMUTH

Les sels de bismuth sont fixes, à l'exception du chlorure, qui est volatil; ils sont décomposés pour la plupart au rouge. Ils sont incolores ou blancs. Ceux d'entre eux qui sont des sels solubles neutres présentent une réaction acide, et sont décomposés par beaucoup d'eau, de telle sorte qu'il se dépose un peu d'oxyde de bismuth maintenu en dissolution à la faveur d'une partie de l'acide qui s'est séparé.

Les dissolutions salines de bismuth se reconnaissent aux caractères suivants :

La potasse, la soude, l'ammoniaque, produisent dans ces dissolutions un précipité blanc d'hydrate de protoxyde de bismuth insoluble dans un excès de réactif.

Les carbonates de potasse, de soude, d'ammoniaque, donnent un précipité blanc de carbonate insoluble dans un excès du précipitant. Avec les *bicarbonates de potasse et de soude*, on a le même précipité, plus un dégagement d'acide carbonique.

Le cyanure de potassium donne un précipité blanc, insoluble dans un excès du réactif, mais soluble dans les acides.

Avec le *phosphate de soude*, on a un précipité blanc de phosphate de sesqui-oxyde, se dissolvant plus facilement dans l'acide chlorhydrique que dans l'acide azotique.

L'*acide oxalique* produit, au bout de quelque temps, un précipité cristallin d'oxalate soluble dans l'acide chlorhydrique, et peu dans l'acide azotique.

Le *chromate de potasse* produit un précipité jaune de chromate de bismuth, qui se distingue du chromate de plomb, en ce qu'il est facilement soluble dans l'acide azotique étendu, et insoluble dans une dissolution de potasse.

Le *ferrocyanure de potassium* produit un précipité blanc de ferrocyanure de bismuth, insoluble dans l'acide chlorydrique.

Le *ferrocyanide de potassium* donne un précipité jaune pâle de ferrocyanide également insoluble dans l'acide chlorydrique.

L'*hydrogène sulfuré*, le *sulfhydrate d'ammoniaque*, forment un précipité noir de sulfure de bismuth; le précipité est brun dans les liqueurs étendues. Ce sulfure calciné, au contact de l'air, perd une partie de son soufre, et peut même être complètement réduit en bismuth métallique par une calcination suffisamment prolongée.

L'*Iodure de potassium* donne un précipité brun d'iodure de bismuth soluble dans un excès du précipitant.

Au chalumeau on peut encore reconnaître avec facilité les sels de bismuth. Mélangés avec le sel de soude, ils sont réduits par la flamme intérieure à l'état de globules de bismuth, qui sont cassants; il se forme en même temps un peu d'oxyde jaune.

Le *zinc*, le *cuivre* et l'*étain* précipitent le bismuth de ses dissolutions sous la forme d'une masse spongieuse noire.

La présence de matières organiques n'empêche pas la précipitation des sels de bismuth par l'eau ou les réactifs.

DOSAGE DU BISMUTH

Le bismuth peut être dosé dans une dissolution à l'état, soit d'*oxyde* de bismuth, soit de *chromate d'oxyde*, soit d'*oxychlorure de bismuth*, soit de bismuth métallique.

1° DOSAGE A L'ÉTAT D'OXYDE

La solution de bismuth après avoir été étendue d'eau, dans le cas où elle serait trop concentrée, est précipitée par du carbonate d'ammoniaque en léger excès; on chauffe le tout assez longtemps presque à l'ébullition, puis on le jette sur un filtre; après quoi, on sèche le précipité et on le calcine. Par l'action de la chaleur, le carbonate de bismuth se transforme en oxyde pur. Cette méthode appliquée avec soin donne d'assez bons résultats; ils sont cependant, en général, un peu trop faibles, parce que le carbonate de bismuth n'est pas complètement insoluble dans le carbonate d'ammoniaque. Il faut éviter d'employer cette méthode pour les liqueurs contenant des acides chlorydrique ou sulfurique; car il se précipiterait du chlorure ou du sulfate basique, qui ne serait pas décomposé par le carbonate d'ammoniaque, et qui rendrait les résultats inexacts.

2° DOSAGE DU BISMUTH A L'ÉTAT DE SULFURE

On fait passer dans la dissolution étendue un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce qu'elle sente fortement ce réactif. Le sel basique qui aurait pu se former par l'addition de l'eau est complètement transformé en sulfure; si la liqueur contient une forte proportion d'acide azotique, il faudra l'étendre de beaucoup d'eau; sans cette précaution, une partie du sulfure formé pourrait être redissoute par l'acide libre.

On fait bouillir le précipité de sulfure de bismuth avec du sulfure de carbone ou du sulfite de soude, pour le débarrasser du soufre qu'il pourrait contenir; il est ensuite lavé sur un filtre, recueilli, séché à 100° et pesé.

A cette température, la dessiccation doit être faite avec précaution, et avec la plus grande rapidité possible; car si elle était trop longtemps prolongée, le sulfure aurait le temps d'absorber une petite quantité d'oxygène.

100 parties de sulfure de bismuth contiennent 81,25 parties de bismuth.

3° DOSAGE DU BISMUTH A L'ÉTAT DE CHROMATE

On verse la dissolution de bismuth aussi neutre que possible, et surtout débarrassée d'acide azotique dans une solution chaude de bi-chromate de potasse, de manière que ce dernier soit en léger excès. On fait bouillir le tout dans une capsule pendant dix minutes, en l'agitant constamment; on décante, on fait bouillir encore avec de l'eau; puis on sépare par filtration, on lave sur le

filtre avec de l'eau bouillante; le précipité est séché à 120° environ, et pesé. 100 parties de précipité contiennent 69,78 parties d'oxyde de bismuth. Ce procédé de dosage dû à J. Loewe, donne des résultats très exacts.

4° DOSAGE DU BISMUTH A L'ÉTAT D'OXYCHLORURE

Cette méthode a été recommandée par M. H. Rose, qui lui donne l'avantage sur la méthode par le carbonate d'ammoniaque.

A la dissolution azotique de bismuth on ajoute un peu d'acide chlorhydrique et l'on étend la liqueur d'une grande quantité d'eau. Plus la quantité d'acide libre est grande, plus la quantité d'eau à ajouter doit être considérable. Si cependant la quantité d'acide était trop grande, il serait préférable d'ajouter de la potasse, jusqu'à réaction faiblement acide.

Le précipité d'oxychlorure est lavé jusqu'à ce que l'eau de lavage ne rougisse plus le tournesol, puis on le sèche à 100°. Dans ce précipité, on détermine directement la quantité de bismuth métallique, en le réduisant par le cyanure de potassium. Il ne reste plus qu'à peser le bismuth obtenu par cette réduction. Ce procédé est surtout recommandé lorsque la liqueur contient de l'acide phosphorique et de l'acide sulfurique.

5° DOSAGE DU BISMUTH A L'ÉTAT MÉTALLIQUE

On emploie cette méthode pour l'oxyde, le sulfure, ou l'oxychlorure de bismuth. On les réduit dans un petit creuset en

porcelaine avec environ cinq fois leur poids de cyanure de potassium. Avec l'oxyde et l'oxychlorure, la fusion et la réduction s'opèrent rapidement, et à une faible température; mais avec le sulfure, il faut maintenir la matière fondue plus longtemps, et à une température plus élevée. Le résultat de l'opération est lavé à l'eau, puis à l'alcool aqueux, et enfin à l'alcool concentré; on sèche, et le poids obtenu est celui du bismuth métallique.

SÉPARATION DE L'OXYDE DE BISMUTH DES DIFFÉRENTS OXYDES MÉTALLIQUES

MÉTHODE POUR LE SÉPARER DE TOUS LES OXYDES MÉTALLIQUES

On fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré. Les corps qui peuvent être précipités, sont l'étain, l'antimoine, l'argent, le mercure, le plomb, l'arsenic, le zinc et le bismuth.

Le mélange des sulfures est traité par le sulfhydrate d'ammoniaque qui dissout les sulfures d'arsenic, d'étain et d'antimoine. Le résidu des sulfures est lavé et traité par l'acide azotique concentré. A la solution filtrée et étendue, on ajoute du carbonate de soude et du cyanure de potassium en excès. On laisse digérer quelque temps à une douce chaleur et on filtre; sur le filtre il reste du carbonate de plomb et du carbonate de bismuth. Ce

mélange de carbonates est lavé et dissout dans l'acide azotique. A la solution évaporée en consistance sirupeuse, on ajoute de l'eau qui décompose le sel de bismuth ; on évapore de nouveau et l'on répète la même opération une deuxième fois, pour être sûr d'avoir chassé complètement l'acide azotique.

Finalement on reprend par de l'eau contenant $\frac{1}{500}$ d'azotate d'ammoniaque, qui ne dissout que le sel de plomb. On continue de laver le sous-nitrate de bismuth avec cette solution qui ne lui fait pas éprouver la moindre décomposition.

On peut séparer l'oxyde de bismuth :

1° Des oxydes de cuivre et de cadmium, en le précipitant sous forme d'oxychlorure ;

2° Des oxydes de plomb et de cadmium à l'état d'azotate basique de bismuth ;

3° Du bi-oxyde de mercure en précipitant la liqueur par l'hydrogène sulfuré, et traitant les sulfures par l'acide azotique qui ne dissout que le sulfure de bismuth.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU BISMUTH

Le bismuth forme avec l'oxygène une série de combinaisons ; nous ne citerons ici que les principales qui sont au nombre de quatre :

1° Le sous-oxyde de bismuth........... BiO
2° Le protoxyde de bismuth............ Bi^2O^3
3° L'acide bismuthique................ Bi^2O^5
4° Le bismuthate d'oxyde de bismuth.... Bi^2O^3, Bi^2O^5

SOUS-OXYDE DE BISMUTH BiO

Cet oxyde se présente sous la forme d'une poudre cristalline d'un noir velouté. Il est inaltérable à l'air sec, quand on l'a desséché dans un courant d'acide carbonique à 120°. Dans l'air humide, il se convertit lentement en hydrate de protoxyde. Si on le chauffe à l'air, il s'oxyde rapidement, et se transforme en protoxyde anhydre. L'acide azotique étendu le décompose en protoxyde avec lequel il se combine, et en bismuth métallique.

Il se forme en petite quantité lorsqu'on maintient le bismuth fondu au contact de l'air.

On peut préparer ce corps par plusieurs procédés.

D'après M. Schneider, on peut l'obtenir de la manière suivante : à un mélange de deux dissolutions, l'une d'azotate de bismuth, et l'autre de proto-chlorure d'étain, on ajoute un grand excès d'acide chlorhydrique. On sature incomplètement l'acide, et il se dépose aussitôt un précipité brun, composé de sous-oxyde de bismuth, d'acide stannique et de potasse. Ce précipité lavé avec des dissolutions de potasse de plus en plus concentrées, fournit du sous-oxyde pur.

On peut l'obtenir en traitant par la potasse une dissolution de tartrate d'oxyde de bismuth, et de protochlorure d'étain à équivalents égaux. Le précipité qui se forme est traité comme précédemment. Un procédé de préparation facile et rapide a été donné par M. Schiff. Il consiste à verser dans une dissolution de potasse, une dissolution à équivalents égaux de chlorure de bismuth, et de protochlorure d'étain. Le précipité noir obtenu est séché à l'abri de l'air.

Comme on le voit, tous ces procédés sont fondés sur l'action réductrice du protochlorure d'étain.

PROTOXYDE DE BISMUTH Bi^2O^3

Cet oxyde peut être obtenu anhydre ou hydraté. Hydraté, il est blanc, insoluble dans l'eau et dans les alcalis en excès. Il se

déshydrate avec une extrême facilité, à une température peu élevée; le simple fait de l'ébullition lui fait perdre son eau qui se vaporise. Une solution alcaline concentrée la lui enlève à la température ordinaire.

On prépare cet hydrate en traitant une solution d'azotate de bismuth par la potasse caustique en léger excès, ou par l'ammoniaque. Le précipité est lavé et desséché à une basse température. Sa formule est Bi^2O^3,HO.

Le protoxyde de bismuth anhydre est jaune serin. Sa couleur augmente d'intensité avec la température, mais elle reprend son intensité primitive par le refroidissement; il n'a ni saveur, ni odeur. Il fond à une chaleur rouge, et traverse les creusets en terre comme la litharge. Le charbon, l'hydrogène, le soufre, le chlore le décomposent facilement. D'après M. St. Meunier, il se dissoudrait dans les hydrates de potasse et de soude, et formerait avec eux des composés définis. On peut le produire, soit en chauffant le bismuth à l'air, soit en calcinant l'hydrate, ou l'azotate de bismuth.

De tous les composés oxygénés du bismuth, ce dernier est le plus stable.

ACIDE BISMUTHIQUE Bi^2O^5

Ce corps, dont les propriétés acides sont très-peu connues, puisqu'on ne l'a obtenu jusqu'ici qu'en combinaison avec l'oxyde précédent et la potasse, peut être obtenu à l'état d'hydrate ou anhydre.

Il a été découvert par M. Arppe.

On obtient facilement l'acide bismuthique hydraté en dirigeant un courant rapide de chlore, dans une solution alcaline tenant en suspension de l'oxyde de bismuth anhydre, et maintenue à l'ébullition.

Il se présente sous la forme d'une poudre pesante, d'une couleur rouge, mélangée d'un peu d'oxyde que l'on enlève par l'acide azotique étendu. Chauffé à 130° il se déshydrate d'abord; à une température plus élevée, il perd de l'oxygène, et se transforme en bismuthate d'oxyde et finit par se transformer en oxyde ordinaire.

L'acide sulfurique concentré le décompose, il se dégage de l'oxygène; alors il y a formation de sulfate de protoxyde.

L'acide azotique convertit l'hydrate d'acide bismuthique en un corps jaune orangé, dont la composition peut s'exprimer par la formule :

$$3\,(Bi^2\,O^3,\,HO) + Bi^2\,O^5,\,HO$$

Mais ce produit est précédé de termes d'oxydation intermédiaires, dans lesquels la proportion relative d'acide bismuthique, est sans doute plus forte que dans le composé précédent.

Si on laisse en contact pendant plusieurs jours de l'azotate de bismuth avec un grand excès de cyanure de potassium, il se forme une matière d'un brun noirâtre, qui paraît être de l'acide bismuthique hydraté, puisque, par l'action de l'acide azotique, il donne les mêmes dérivés que lui. D'après M. Arppe, la formule de l'acide bismuthique hydraté est Bi^2O^5, HO.

L'acide bismuthique anhydre peut être obtenu de la même manière que l'acide bismuthique hydraté; seulement la solution de potasse doit être employée dans un grand état de concentration, mais pas en grand excès.

Il est brun, et ne se combine pas avec la potasse, au sein de laquelle il se forme. Soumis à l'ébullition, il perd sa couleur brune, et prend la couleur rouge de l'acide hydraté.

Le caractère qui le distingue de tous les oxydes de bismuth, c'est que sous l'influence de l'acide azotique, il se change en un oxyde vert moins oxygéné.

Ce même oxyde vert se forme lorsqu'on chauffe légèrement le précipité brun noir obtenu en chauffant une solution de glucose, laquelle est rendue alcaline et contient un sel de bismuth. On serait porté à croire, d'après ce fait, que ce précipité noir est de l'acide bismuthique anhydre, et non du bismuth métallique, comme on l'admet généralement.

Cet oxyde vert se compose de $3\ (Bi^2O^5) + Bi^2O^3$.

Bismuthate de potasse. — Ce sel se présente sous la forme d'uue poudre d'un rouge de sang. L'existence de ce sel a été constatée, la première fois, par M. Jacquelin, dans la calcination d'un mélange de potasse et de protoxyde de bismuth.

Lorsqu'on fait bouillir de l'acide bismuthique hydraté dans une solution de potasse caustique, une petite quantité de cet acide se dissout; la liqueur, saturée par les acides, laisse précipiter un bismuthate acide de potasse, d'un blanc rougeâtre, qui peut être représenté par : $Bi^2O^5, KO + Bi^2O^5, HO$.

Ce sont là les seules combinaisons connues de l'acide bismuthique avec les bases.

Bismuthate de protoxyde de Bismuth, Bi^2O^3,Bi^2O^5. — L'acide bismuthique se combine avec le protoxyde de bismuth en plusieurs proportions.

D'après M. Frémy, on obtient un composé ayant pour formule, Bi^2O^3,Bi^2O^5, en chauffant au contact de l'air, pendant quelque temps, un mélange de potasse, et de protoxyde de bismuth. L'oxyde absorbe lentement de l'oxygène, et devient brun. On le purifie en le faisant bouillir quelques minutes dans une eau alcaline; on le lave ensuite avec de l'acide azotique de concentration moyenne. L'ébullition avec la liqueur alcaline le déshydrate, et le rend insoluble dans l'acide azotique.

Les acides sous l'influence de la chaleur dégagent de l'oxygène, et produisent des sels de protoxyde de bismuth. Si l'on fait absorber du chlore à une dissolution d'azotate ou de chlorure de bismuth, et qu'on y ajoute ensuite de la potasse, on obtient un précipité jaune. Ce précipité est un hydrate de bismuthate d'oxyde, qui se déshydrate par la chaleur, et se transforme en une matière brun clair, dont la formule est $Bi^2O^5 + 3\ Bi^2O^3$.

C'est donc un bismuthate basique. Si l'on fait bouillir l'hydrate précédent avec du chlorure de potassium, il se transforme en bismuthate ordinaire.

Ces différentes combinaisons de l'acide bismuthique peuvent être facilement obtenues par l'action des hypochlorites sur l'azotate de bismuth.

D'après cette étude, on voit que les composés oxygénés du bismuth les plus stables sont : le protoxyde de bismuth, l'acide bismuthique et le bismuthate d'oxyde.

Quant à tous les autres composés, ils peuvent être facilement ramenés à ces trois formes, au moyen de la chaleur ou de divers acides.

Vu : bon à imprimer,

Le Directeur de l'École,

BUSSY.

Permis d'imprimer,

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

A. MOURIER.



Paris. — Typ. Ch. Maréchal, 16, passage des Petites-Écuries.